

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

REC'D 30 MAR 2004

WIPO

PCT

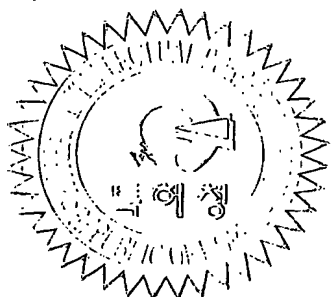
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0004522  
Application Number

출원년월일 : 2003년 01월 23일  
Date of Application JAN 23, 2003

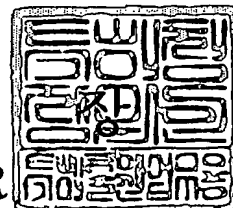
출원인 : 삼성전자토피나주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ATOPINA CO.LTD.



2004 년 03 월 16 일

특허청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Not Available Copy

## 【서지사항】

【서류명】 특허출원서  
【권리구분】 특허  
【수신처】 특허청장  
【참조번호】 0001  
【제출일자】 2003.01.23  
【발명의 명칭】 에틸렌 중합 및 공중합 방법  
【발명의 영문명칭】 A METHOD FOR ETHYLENE HOMO- AND COPOLYMERIZATION  
【출원인】  
    【명칭】 삼성종합화학주식회사  
    【출원인코드】 1-1998-001808-7  
【대리인】  
    【명칭】 특허법인 원전  
    【대리인코드】 9-2000-100001-9  
    【지정된변리사】 임석재 , 김동엽, 김예숙  
    【포괄위임등록번호】 2000-051694-1  
【발명자】  
    【성명의 국문표기】 양춘병  
    【성명의 영문표기】 YANG,CHUN BYUNG  
    【주민등록번호】 631008-1675212  
    【우편번호】 305-728  
    【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 111-208  
    【국적】 KR  
【발명자】  
    【성명의 국문표기】 김원영  
    【성명의 영문표기】 KIM,WON YOUNG  
    【주민등록번호】 670416-1691211  
    【우편번호】 305-728  
    【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 101-1306  
    【국적】 KR  
【발명자】  
    【성명의 국문표기】 장호식  
    【성명의 영문표기】 CHANG,HO SIK

【주민등록번호】 620117-1261018  
【우편번호】 305-728  
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 103-1005  
【국적】 KR  
【심사청구】 청구  
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 특허법인 원전 (인)  
【수수료】  
【기본출원료】 20 면 29,000 원  
【가산출원료】 5 면 5,000 원  
【우선권주장료】 0 건 0 원  
【심사청구료】 8 항 365,000 원  
【합계】 399,000 원  
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 에틸렌 중합 및 공중합 방법에 관한 것으로서, (a) 다음의 단계를 포함하여 이루어지는 제조방법에 의하여 제조된 고체 착물 티타늄 촉매; (i) 할로젠화 마그네슘 화합물과 알코올을 접촉 반응시켜 마그네슘 용액을 제조하는 단계, (ii) 여기에 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시기를 갖는 실리콘 화합물을 반응시키는 단계, (iii) 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물을 반응시켜 고형의 티타늄 촉매 성분을 얻는 단계, (iv) 고형의 티타늄 촉매 성분을 알루미늄화합물 및 할로알칸의 혼합물 또는 할로알칸으로 처리하여 고체착물 티타늄 촉매를 얻는 단계; 및 (b) 주기율표 제Ⅱ족 또는 제Ⅲ족 유기금속 화합물의 존재 하에 에틸렌을 중합 또는 공중합하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

## 【색인어】

티타늄 촉매, 알루미늄화합물, 할로알칸, 에틸렌 중합

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

에틸렌 중합 및 공중합 방법{A METHOD FOR ETHYLENE HOMO- AND COPOLYMERIZATION}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- ① 본 발명은 마그네슘을 포함하는 담지체에 지지된 고체 티타늄 촉매 성분을 알루미늄 화합물 및 할로알칸의 혼합물 또는 할로알칸으로 처리하여 얻어진 고체 티타늄 촉매를 이용하는 에틸렌 중합 및 공중합 방법에 관한 것이다.
- ② 마그네슘을 포함하는 에틸렌 중합 및 공중합용 촉매는 매우 높은 촉매활성을 가지며, 높은 겔보기 밀도를 갖는 중합체를 제공하는 것으로 알려져 있으며, 액상 및 기상 중합용으로도 적합한 것으로 알려져 있다. 에틸렌 액상 중합은 벌크 에틸렌이나 이소 펜탄 및 헥산과 같은 매질 내에서 이루어지는 중합 공정을 일컫으며, 이에 사용되는 촉매의 활성의 정도, 제조된 중합체의 겔보기 밀도 또는 매질에 녹는 저분자량 함량 등이 공정 적용성을 판단할 때 고려되는 촉매의 중요한 특성들이다. 그리고, 중합체의 분자량 분포는 촉매 자체의 특성과 제조 조건에 따라서 달라지는 것으로서, 슬러리 또는 기상의 단일 반응기에서 지글러-나타 형태의 촉매에 의해 중합된 고분자는 일반적으로 좁은 분자량 분포를 갖게 된다. 이런 분자 구조 특성은 가공성이 떨어지고, 용융 상태에서의 강성에 한계를 유발하여 가공시 형태 변경 및 축소, 패리슨 처짐 현상 등을 나타내게 된다. 또한, 용융 상태에서의 높은 기계적 저항을 요구하는 대구경 파이프, 대형 블로우 몰딩 제품 등에는 적용하기가 어렵다. 제조하는 고분자의 분자량을 높이

게 되면, 인장 강도가 높아지는 장점이 있으나, 가공성이 떨어져서 가공시 갈라진 틈이 생기는 등의 문제점이 발생한다. 이의 문제점을 극복하기 위해서는 분자량을 높이면서, 분자량 분포를 넓히는 것이 분자 구조 디자인 관점에서 인장 강도를 높게 유지하면서, 우수한 가공성을 나타낼 수 있기 때문에 이상적인 방법이라 할 수 있다.

<3> 마그네슘을 포함하고 티타늄에 기초를 둔 많은 올레핀 중합용 촉매 및 촉매의 제조방법이 보고되어 왔다. 특히 위에서 언급한 겔보기 밀도가 높은 중합체를 제공하는 올레핀 중합용 촉매를 얻기 위해 마그네슘 용액을 이용한 방법이 많이 알려져 있다. 탄화수소 용매 존재 하에서 마그네슘 화합물을 알코올, 아민, 환상 에테르 및 유기카르복시산과 같은 전자공여체와 반응시켜 마그네슘 용액을 얻는 방법이 있는데, 알코올을 사용한 경우는 미국 특허 제3,642,746호, 제4,336,360호, 제4,330,649호 및 제5,106,807호에 언급되어 있다. 그리고, 이 액상 마그네슘 용액을 사염화티타늄과 같은 할로젠 화합물과 반응시켜 마그네슘 담지 촉매를 제조하는 방법이 잘 알려져 있다. 이와 같은 촉매는 중합체의 높은 겔보기 밀도를 제공하나, 촉매의 활성면이나 수소 반응성면에서 개선되어야 할 점이 있다. 환상 에테르인 테트라하이드로퓨란은 마그네슘 화합물의 용매로 미국 특허 제4,477,639호 및 제 4,518,706호에서 이용되고 있다.

<4> 미국 특허 제4,847,227호, 제4,816,433호, 제4,829,037호, 제4,970,186호 및 제 5,130,284호는 디알킬 프탈레이트 및 프탈로일 클로라이드와 같은 전자공여체 및 염화 티타늄 화합물을 반응시켜 중합활성이 우수하며, 중합체의 겔보기 밀도가 향상된 올레핀 중합용 촉매를 제조하는 방법을 보고하고 있다.

<5> 미국 특허 제5,459,116호에서는 적어도 하나의 히드록시기를 가지는 에스테르류를 전자 공여체로 포함하는 마그네슘 용액과 티타늄 화합물을 접촉 반응시켜 담지 티타늄 고체 촉매를

제조하는 방법을 보고하고 있다. 이 방법을 이용하여 촉매의 중합 활성과 합성된 중합체의 겉보기 밀도가 우수한 촉매를 얻을 수 있지만, 분자량 분포면에서는 개선해야 할 여지가 있다.

7> 미국 특허 제3,899,477호에서 티타늄 할라이드, 바나듐 할라이드 및 유기알루미늄 화합물을 함께 사용한 촉매에 대해서 밝혔다. 중합하기 전에 이 촉매에 알킬알루미늄 세스퀴에톡사이드와 트리알킬알루미늄을 처리하면 넓은 분자량 분포를 가지는 중합체를 제조할 수 있다. 그러나, 본 선행 기술은 촉매 제조 과정이 복잡하고, 티타늄과 바나듐의 수소 반응성, 단량체 및 공단량체에 대한 반응성이 상이함으로 인해, 중합 공정 조건의 제어가 까다로운 단점이 있다.

7> 상기에 나타낸 바와 같이 통상적인 지글러-나타 형태의 촉매로서 높은 활성을 나타내며, 중합체의 분자량 분포를 제어하기란 쉽지 않다. 그러나, 에틸렌 중합체의 용도 확대, 가공성 및 물성 등을 제어하기 위해서는 분자량 분포의 조절이 요구되고 있다.

8> 따라서, 본 발명에서는 높은 중합 활성을 나타내며, 분자량 분포를 제어할 수 있는 새로운 에틸렌 중합 및 공중합 방법을 제안하고자 한다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

9> 본 발명의 목적은 촉매활성이 향상되고, 중합체의 분자량 분포의 제어가 가능한 에틸렌 중합 및 공중합 방법을 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

10> 본 발명의 에틸렌 중합 및 공중합 방법은,

11> (a) 다음의 단계를 포함하여 이루어지는 제조방법에 의하여 제조된 고체 착물 티타늄 촉매;

- 2> (i) 할로젠화 마그네슘 화합물과 알코올을 접촉 반응시켜 마그네슘 용액을 제조하는 단계;
- 3> (ii) 여기에 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시기를 갖는 실리콘 화합물을 반응시키는 단계;
- 4> (iii) 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물을 반응시켜 고형의 티타늄 촉매 성분을 얻는 단계;
- 15> (iv) 고형의 티타늄 촉매 성분을 알루미늄화합물 및 할로알칸의 혼합물 또는 할로알칸으로 처리하여 고체 착물 티타늄 촉매를 얻는 단계; 및
- 16> (b) 주기율표 제II족 또는 제III족 유기금속 화합물의 존재하에 에틸렌을 중합 또는 공중합하는 것을 특징으로 한다.
- 17> 본 발명의 에틸렌 중합 및 공중합 방법에 사용되는 고체 착물 티타늄 촉매 (a)는 상기 (iii) 단계에서 얻은 고형의 티타늄 촉매 성분을 (iv)단계의 처리 전에 티타늄 화합물과 최소 1회 이상 반응시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- 18> 본 발명에 이용된 할로젠화 마그네슘 화합물의 종류에는 먼저 염화마그네슘, 요드화마그네슘, 불화마그네슘 및 브롬화마그네슘과 같은 디할로젠화마그네슘; 메틸마그네슘 할라이드, 에틸마그네슘 할라이드, 프로필마그네슘 할라이드, 부틸마그네슘 할라이드, 이소부틸마그네슘 할라이드, 헥실마그네슘 할라이드, 아밀마그네슘 할라이드와 같은 알킬마그네슘 할라이드; 메톡시마그네슘 할라이드, 에톡시마그네슘 할라이드, 이소프로폭시마그네슘 할라이드, 부톡시마그네슘 할라이드 및 옥톡시마그네슘 할라이드와 같은 알콕시마그네슘 할라이드; 페녹시마그네슘 할라이드 및 메틸페녹시마그네슘 할라이드와 같은 아릴옥시마그네슘 할라이드가 포함된다.



상기 마그네슘 화합물 중 2개 이상이 혼합물로 사용되어도 무방하다. 또한, 마그네슘 화합물은 다른 금속과의 착화합물 형태로 사용되어도 효과적이다.

9> 위에서 열거한 화합물들은 간단한 화학식으로 나타낼 수 있으나, 어떤 경우에는 마그네슘 화합물의 제조방법에 따라 간단한 식으로 나타낼 수 없는 경우가 있다. 이런 경우에는 일반적으로 열거한 마그네슘 화합물의 혼합물로 간주할 수 있다. 예를 들어, 마그네슘 화합물을 폴리실록산 화합물, 할로젠 함유 실란 화합물, 에스테르 또는 알코올 등과 반응시켜 얻은 화합물; 마그네슘 금속을 할로 실란, 오염화인 또는 염화티오닐 존재하에서 알코올, 페놀 또는 에테르와 반응시켜 얻은 화합물 들도 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 마그네슘 화합물은 마그네슘 할라이드, 특히 염화 마그네슘, 알킬 마그네슘 클로라이드, 바람직하기로는  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기를 갖는 것, 알콕시 마그네슘 클로라이드, 바람직하기로는  $C_1$  내지  $C_{10}$  알콕시기를 갖는 것, 그리고 아릴옥시 마그네슘 클로라이드, 바람직하기로는  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴옥시기를 갖는 것이 좋다.

20> 본 발명에서 사용한 마그네슘 용액은 전술한 마그네슘 화합물을 탄화수소 용매의 존재 또는 부재하에서 알코올 용매를 사용하여 용액으로 제조할 수 있다. 여기에 사용되는 탄화수소 용매의 종류에는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸 및 케로센과 같은 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산 및 메틸시클로헥산과 같은 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 큐멘 및 시멘과 같은 방향족 탄화수소; 디클로로프로판, 디클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로탄소 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소가 포함된다.

21> 마그네슘 화합물을 마그네슘 화합물 용액으로 전환시, 바람직하게는 전술한 탄화수소의 존재하에서 알코올이 사용된다. 알코올의 종류에는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 옥탄올, 데칸올, 도데칸올, 옥타데실알코올, 벤질알코올, 페닐에틸알코올, 이소프로

필벤질알코올 및 쿠밀알코올과 같은 1 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 알코올이 포함되고, 바람직한 알코올은 1 내지 12개의 탄소원자를 포함하는 알코올이 좋다. 원하는 촉매 평균 크기, 입자 분포도는 알코올의 종류, 전체양, 마그네슘 화합물의 종류 또는 마그네슘과 알코올의 비 등에 따라 변하지만, 마그네슘 용액을 얻기 위해서는 알코올의 전체양은 마그네슘 화합물 1 몰당 최소 0.5몰, 바람직하기로는 약 1.0몰 내지 20몰, 더욱 바람직하기로는 약 2.0몰 내지 10몰이 좋다.

22> 마그네슘 화합물 용액의 제조시 마그네슘 화합물과 알코올의 반응은 탄화수소 매질중에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응온도는 알코올의 종류 및 양에 따라 다르지만, 최소 약  $-25^{\circ}\text{C}$ , 바람직하기로는  $-10$  내지  $200^{\circ}\text{C}$ , 더욱 바람직하기로는 약  $0$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ 에서 약 15분 내지 5시간, 바람직하기로는 약 30분 내지 4시간 동안 실시하는 것이 좋다.

23> 본 발명에서 사용된 전자 공여체 중 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물로는 2-히드록시 에틸아크릴레이트, 2-히드록시 에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시 프로필아크릴레이트, 2-히드록시 프로필메타아크릴레이트, 4-히드록시 부틸아크릴레이트 및 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트와 같은 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 불포화 지방산 에스테르류; 2-히드록시 에틸 아세테이트, 메틸 3-히드록시 부틸레이트, 에틸 3-히드록시 부틸레이트, 메틸 2-히드록시 이소부틸레이트, 에틸 2-히드록시 이소부틸레이트, 메틸 3-히드록시-2-메틸 프로피오네이트, 2,2-디메틸-3-히드록시 프로피오네이트, 에틸 6-히드록시 헥사노에이트, t-부틸-2-히드록시 이소부틸레이트, 디에틸-3-히드록시 글루타레이트, 에틸락테이트, 이소프로필 락테이트, 부틸 이소부틸 락테이트, 이소부틸 락테이트, 에틸 만델레이트, 디메틸 에틸 타르트레이트, 에틸 타르트레이트, 디부틸 타르트레이트, 디에틸 시트레이트, 트리에틸 시트레이트, 에틸 2-히드록시 카프로에이트, 디에틸 비스-(히드록시 메틸)말로네이트와 같은

적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 지방족 모노에스테르 또는 폴리에스테르류; 2-히드록시 에틸 벤조에이트, 2-히드록시 에틸 살리실레이트, 메틸 4-(히드록시 메틸)벤조에이트, 메틸 4-히드록시 벤조에이트, 에틸 3-히드록시 벤조에이트, 4-메틸 살리실레이트, 에틸 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 프로필 4-히드록시 벤조에이트, 페닐 3-히드록시 나프타노에이트, 모노에틸렌 글리콜 모노벤조에이트, 디에틸렌 글리콜 모노벤조에이트, 트리에틸렌 글리콜 모노벤조에이트와 같은 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 방향족 에스테르류; 또는 히드록시 부틸락톤과 같은 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 지방족 에스테르류 등을 사용할 수 있다. 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물의 양은 마그네슘 1몰당 0.001 내지 5몰이며, 바람직하게는 1몰당 0.01 내지 2몰이 적당하다.

24> 본 발명에 사용되는 또 다른 전자 공여체로 알콕시기를 가지는 실리콘 화합물로는  $R_n \text{Si}(\text{OR})_{4-n}$  (여기서 R은 탄소수가 1 내지 12인 탄화수소기, n은 1 내지 3의 자연수)의 일반식을 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸페닐메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 에틸트리아이소프로폭시실란, 비닐트리부톡시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트 및 메틸트리아릴록시실란 등의 화합물을 1종 이상 사용할 수 있다. 이들의 양은 마그네슘 1몰당 0.05 내지 3몰이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 0.1 내지 2몰이다.

25> 액상의 마그네슘 화합물 용액과 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시 실리콘 화합물의 접촉 반응 온도는 0 내지 100°C가 적당하며, 10 내지 70°C가 더욱 바람직하다.

6> 마그네슘 화합물 용액을 일반식  $Ti(OR)_aX_{4-a}$  ( $R$ 은 탄화수소기,  $X$ 는 할로젠원자,  $a$ 는  $0 \leq a \leq 4$ 의 자연수)로 나타내어지는 액체 상태의 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물과 반응시켜 촉매입자를 재결정시킨다. 일반식중  $R$ 은, 바람직하게는 탄소원자 1 내지 10개의 알킬기를 가르킨다. 상기 일반식을 만족하는 티타늄 화합물의 종류에는  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$  및  $TiI_4$ 와 같은 사할로젠화 티타늄;  $Ti(OCH_3)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$  및  $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ 과 같은 삼할로젠화 알콕시티타늄;  $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$  및  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 와 같은 이할로젠화 알콕시티타늄;  $Ti(OCH_3)_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$  및  $Ti(OC_4H_9)_4$ 와 같은 테트라알콕시티타늄이 포함된다. 또한, 상기한 티타늄 화합물의 혼합물도 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직한 티타늄 화합물은 할로젠 함유 티타늄 화합물이며, 더욱 바람직한 티타늄 화합물은 테트라클로로티타늄이다.

27> 할로알칸 화합물은 최소 하나 이상의 할로젠을 포함하는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가진 화합물이며, 이들의 혼합물도 사용할 수 있다. 예로는 모노클로로메탄, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 모노클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 모노클로로프로판, 모노클로로부탄, 모노클로로-세컨더리부탄, 모노클로로-터셔리부탄, 모노클로로시클로헥산, 클로로벤젠, 모노브로모메탄, 모노브로모프로판, 모노브로모부탄 및 모노아이오도메탄 등이 있다. 바람직한 할로알칸 화합물은 클로로알칸 화합물이다.

28> 마그네슘 화합물 용액을 재결정시킬 때 사용하는 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물의 양은 마그네슘 화합물 1몰당 0.1 내지 200몰이 적당하며, 바람직하기로는 0.1몰 내지 100몰이고, 더욱 바람직하기로는 0.2몰 내지 80몰이다. 티타늄 화합물에 대한 할로알칸 화합물의 혼합비는 몰비로 0.05 내지 0.95가 적당하며, 더욱 바람직하기로는 0.1 내지 0.8이다. 마그네슘 화합물 용액과 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물을 반응시킬 때 반응조건에 따

라 재결정된 고체 성분의 모양, 크기는 많이 변화한다. 따라서 마그네슘 화합물 용액과 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물과의 반응은 충분히 낮은 온도에서 행하여, 고체 성분을 생성시키는 것이 좋다. 바람직하기로는  $-70^{\circ}\text{C}$  내지  $70^{\circ}\text{C}$ 에서 접촉반응을 실시하는 것이 좋고, 더욱 바람직하기로는  $-50^{\circ}\text{C}$  내지  $50^{\circ}\text{C}$ 에서 수행하는 것이 유리하다. 접촉 반응 후 서서히 반응 온도를 올려서  $50^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ 에서 0.5시간 내지 5시간 동안 충분히 반응시킨다.

9> 상기에서 얻은 고체 촉매 성분은 티타늄 화합물과 더 반응시킬 수 있다. 이때 사용하는 티타늄 화합물은 티타늄 할라이드 및 알콕시 관능기의 탄소수가 1 내지 20개인 할로젠화알콕시 티타늄이 유리하다. 경우에 따라서는 이들의 혼합물도 사용할 수가 있다. 이들 중 바람직하기로는 티타늄 할라이드와 알콕시 관능기의 탄소수가 1 내지 8개인 할로젠화알콕시 티타늄이 적절하며, 보다 바람직하기로는 티타늄 테트라할라이드가 적당하다.

30> 상기의 과정을 통해서 제조된 고체 티타늄 촉매 성분은 알루미늄 화합물과 할로알칸의 혼합물 또는 할로알칸으로 처리하여 최종 고체 티타늄 촉매가 얻어지게 된다.

31> 본 발명에서 사용되는 알루미늄 화합물로는  $R_nAlX_{3-n}$ (여기서, R은 탄소수가 1 내지 20인 알킬, X는 할로젠 또는 히드ريد, n은 1, 2 또는 3)의 일반식을 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄과 같이 탄소수가 1 내지 20인 알킬기를 가진 트리알킬알루미늄, 그리고 에틸알루미늄디클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 디이소부틸알루미늄히드ريد와 같이 1개 이상의 할로젠 또는 히드리드를 갖는 유기알루미늄 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

32> 또한, 본 발명에서 사용되는 할로알칸 화합물은 최소 하나 이상의 할로젠을 포함하는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가진 화합물이며, 이들의 혼합물이 바람직하다. 구체적으로는, 모노클로로메탄, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 모노클로로에탄, 1,2-디클로

로에탄, 모노클로로프로판, 모노클로로부탄, 모노클로로-세컨더리부탄, 모노클로로-터셔리부탄, 모노클로로시클로헥산, 클로로벤젠, 모노브로모메탄, 모노브로모프로판, 모노브로모부탄 및 모노아이오도메탄 등을 사용할 수 있고, 특히 바람직한 할로알칸 화합물은 클로로알칸 화합물이다.

3> 이들 알루미늄 화합물 및 할로알칸 화합물은 (iii)단계에서 얻어진 고체 티타늄 촉매 성분중 티타늄 화합물 1몰당 0.05몰 내지 500.0몰의 양을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 티타늄 화합물 1몰당 0.1몰 내지 100.0몰의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 바람직하게는  $-50^{\circ}\text{C}$  내지  $50^{\circ}\text{C}$ , 더욱 바람직하기로는  $-20^{\circ}\text{C}$  내지  $30^{\circ}\text{C}$ 에서 수행하는 것이 유리하다.

34> 본 발명의 에틸렌 중합 및 공중합 방법은, 상기와 같이 제조된 (a) 고체착물 티타늄 촉매 및 (b) 주기율표 제II족 또는 제III족 유기금속 화합물로 구성된 촉매계를 사용하여 수행된다. 특히 상기 촉매(a)는 에틸렌의 단독 중합 및 에틸렌과 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 및 1-헥센과 같은 탄소수 3개 이상의  $\alpha$ -올레핀과의 공중합에 유용하게 사용된다.

35> 본 발명에서 유의한 유기금속 화합물(b)은  $\text{MR}_n$ 의 일반식으로 표기할 수 있는데, 여기에서 M은 마그네슘, 칼슘, 아연, 붕소, 알루미늄 및 갈륨과 같은 주기율표 II족 또는 IIIA족 금속 성분이며, R은 메틸, 에틸, 부틸, 헥실, 옥틸 및 데실과 같은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내며, n은 금속 성분의 원자가를 표시한다. 보다 바람직한 유기금속 화합물로는 트리에틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄과 같은 탄소수 1개 내지 6개의 알킬기를 가진 트리알킬알루미늄과 이들의 혼합물이 유의하다. 경우에 따라서는 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 및 디이소부틸알루미늄히드라이드와 같은 한개 이상의 할로젠 또는 히드라이드기를 함유하는 유기알루미늄 화합물이 사용될 수 있다.

> 중합 반응은 유기용매 부재 하에서 기상 또는 벌크 중합이나 유기용매 존재 하에서 액상 슬러리 중합 방법으로 가능하다. 이들 중합법은 산소, 물 및 촉매독으로 작용할 수 있는 기타 화합물의 부재 하에서 수행된다. 액상 슬러리 중합의 경우에 바람직한 고체 착물 티타늄 촉매(a)의 중합 반응계상의 농도는 용제 1리터에 대하여 촉매의 티타늄 원자를 기준으로 약 0.001 내지 5밀리몰, 바람직하기로는 약 0.001 내지 0.5밀리몰이다. 용제로는 펜탄, 헥산, 헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 시클로헥산 및 메틸시클로헥산과 같은 알칸 또는 시클로알칸; 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, 에틸톨루엔, n-프로필벤젠 및 디에틸벤젠과 같은 알킬아로마틱; 클로로벤젠, 클로로나프탈렌 및 오소-디클로로벤젠과 같은 할로젠화 아로마틱; 및 이들의 혼합물이 유익하다. 기상중합의 경우 고체 착물 티타늄 촉매(a)의 양은 중합반응 용량 1리터에 대하여 촉매의 티타늄 원자 기준으로 약 0.001 내지 5밀리몰, 바람직하기로는 약 0.001 내지 1.0밀리몰, 더욱 바람직하기로는 약 0.01 내지 0.5밀리몰로 하는 것이 좋다. 유기 금속 화합물(b)의 바람직한 농도는 알루미늄 원자로 계산하여 촉매(a)중 티타늄 원자의 몰당 약 1 내지 2,000몰이며, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 500몰이 유익하다.

37> 높은 중합속도를 얻기 위해 중합 반응은 중합 공정에 상관없이 충분히 높은 온도에서 수행한다. 일반적으로 약 20 내지 200℃가 적당하며, 더욱 바람직하기로는 20 내지 95℃가 좋다. 중합시의 단량체의 압력은 대기압 내지 100기압이 적절하며, 더욱 바람직하기로는 2 내지 50기압의 압력이 적당하다.

38> 본 발명에서 분자량은 이 분야에서 통상적으로 널리 알려진 용융지수(MI, 2.16Kg) (ASTM D 1238)로 나타낸다. 용융지수는 일반적으로 분자량이 적을수록 그 값이 크게 나타난다. 그리고, 중합체의 분자량 분포는 MFRR(MI, 21.6Kg/2.16Kg)로 나타내었으며, 이의 측정방법 및 의미는 이 분야에서 통상적으로 잘 알려져 있다.

3> 본 발명의 중합방법에서 얻어진 생성물은 고체의 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합체이며, 중합체의 수율도 충분히 높아서 촉매 잔사의 제거가 필요하지 않고, 우수한 겔보기 밀도와 유동성을 갖고 있다.

0> 이하 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

1> 실시예 1

12> 촉매 제조

13> 고체 착물 티타늄 촉매성분은 다음의 3단계의 과정을 통하여 제조되었다.

14> (i) 단계 : 마그네슘 용액의 제조

15> 질소 분위기로 치환된, 기계식 교반기가 설치된 1.0l 반응기에  $MgCl_2$  19.0g, 헵탄 400ml를 넣고 700rpm으로 교반시킨 다음, 2-에틸헥산을 120ml를 투입한 후, 온도를  $120^\circ C$ 로 올린 다음 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후에 얻어진 균일용액을 실온( $25^\circ C$ )으로 식혔다.

46> (ii) 단계 : 마그네슘 용액과 히드록시기를 포함하는 에스테르와 알콕시 실란 화합물의 접촉반응

47> 실온으로 식힌 마그네슘 용액에 2-히드록시에틸 메타아크릴레이트 2.4ml와 에틸실리케이트 10.0ml를 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다.

48> (iii) 단계: 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물의 처리 및 티타늄 화합물 반응

49> 상기 용액을  $10^\circ C$ 로 조정하고 테트라클로로티타늄 50ml와 트리클로로메탄 50ml의 혼합용액을 30분동안 적가하였다. 적가가 완료되면 1시간에 걸쳐 반응기의 온도를  $80^\circ C$ 로 승온시킨



다음 테트라클로로티타늄 150ml를 주입하고 이 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 반응 후 반응기를 실온으로 냉각한 다음 미반응 유리 테트라클로로티타늄이 제거될 때까지 헥산 400ml를 주입하여 세척하였다. 제조된 고체 촉매성분의 티타늄 함량은 5.2%이었다.

0> (iv) 단계: 알루미늄화합물과 할로알칸화합물의 혼합물의 처리

1> 제조된 고체 티타늄 촉매성분을 티타늄 원자 기준으로 6mmol/l의 농도로 200ml의 헥산 슬러리로 소분하였다. 고체 티타늄 촉매 헥산 슬러리 용액의 온도를 0℃로 낮추고, 교반시키면서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 천천히 주입하였다. 주입이 완료된 후에 용액 온도를 20℃로 상승시키고, 5시간 동안 교반시켜 고체 티타늄 촉매 성분을 처리하였다. 5시간 경과 후에는 교반을 종료하고, -10℃에서 보관하였다.

52> 중합

53> 용량 2리터의 고압 반응기를 오븐에 말린 후 뜨거운 상태로 조립한 후 질소와 진공을 교대로 3회 조작하여 반응기 안을 질소 분위기로 만들었다. n-헥산 1,000ml를 반응기에 주입한 후 트리이소부틸알루미늄 3밀리몰과 고체 촉매를 티타늄 원자 기준으로 0.03밀리몰을 주입하고, 수소 1,000ml를 주입하였다. 교반기를 700rpm으로 교반시키면서 반응기의 온도를 80℃로 올리고 에틸렌 압력을 80psi로 조정한 다음, 한 시간 동안 중합을 실시하였다. 중합이 끝난 후 반응기의 온도를 상온으로 내리고, 중합 내용물에 과량의 에탄올 용액을 가하였다. 생성된 중합체는 분리수집하고, 50℃의 진공오븐에서 최소한 6시간 동안 건조하여 백색 분말의 폴리에틸렌을 얻었다.

1> 중합 활성(kg폴리에틸렌/g촉매)은 사용한 촉매량(g)당 생성된 중합체의 무게(kg)비로 계산하였다. 중합 결과는 중합체의 용융지수(g/10분) 및 분자량 분포 (MFRR)와 함께 표 1에 나타내었다.

5> 실시예 2

6> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 트리클로로메탄 6.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

57> 실시예 3

58> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 테트라클로로메탄 6.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

59> 실시예 4

60> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

61> 실시예 5

62> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 3.0ml와 1M 트리클로로메탄 6.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

63> 실시예 6

4> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 3.0ml와 1M 테트라클로로메탄 6.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

5> 실시예 7

16> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 3.0ml와 1M 테트라클로로메탄 1.8ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

37> 실시예 8

68> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 3.0ml와 1M 테트라클로로메탄 3.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

69> 실시예 9

70> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 에틸클로라이드 3.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

<71> 실시예 10

<72> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 트리클로로메탄 3.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

<73> 실시예 11

> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 트리클로로메탄 3.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

> 비교예 1

> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 1M 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 3.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

> 비교예 2

> 실시예 1의 촉매제조 (iv)단계에서 1M 디에틸알루미늄클로라이드 3.0ml와 1M 에틸클로라이드 6.0ml를 헥산 6.0ml로 바꾸어 실시하였다. 중합반응은 실시예 1의 조건으로 실시하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다.

79>

【표 1】

실시예	활성 (kg PE/g촉매)	용융지수 (g/10min)	분자량 분포 (MFRR)
1	5.7	4.3	39.2
2	5.6	4.5	39.5
3	5.4	4.1	40.2
4	5.9	4.3	39.5
5	6.2	4.9	40.1
6	5.8	4.6	40.5
7	5.7	3.4	39.8
8	5.7	4.2	39.9
9	6.2	6.9	36.7
10	6.3	6.4	37.0
11	6.6	7.2	36.2
비교예1	5.1	2.3	37.2
비교예2	5.0	2.1	33.5

【발명의 효과】

30> 본 발명에 따르면, 촉매활성이 향상되고, 분자량 분포의 제어가 가능한 에틸렌 중합 및 공중합 방법을 제공할 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

다음의 (a) 및 (b)의 존재 하에 에틸렌을 중합 또는 공중합하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법:

(a) 다음의 단계를 포함하여 이루어지는 제조방법에 의하여 제조된 고체 착물 티타늄 촉매;

(i) 할로젠화 마그네슘 화합물과 알코올을 접촉 반응시켜 마그네슘 용액을 제조하는 단계;

(ii) 여기에 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물과 알콕시기를 갖는 실리콘 화합물을 반응시키는 단계;

(iii) 티타늄 화합물과 할로알칸 화합물의 혼합물을 반응시켜 고체 티타늄 촉매 성분을 얻는 단계;

(iv) 상기 고형의 티타늄 촉매 성분을 알루미늄 화합물 및 할로알칸의 혼합물 또는 할로알칸으로 처리하여 고체 착물 티타늄 촉매를 얻는 단계; 및

(b) 주기율표 제II족 또는 제III족 유기금속 화합물.

## 【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 고체 착물 티타늄 촉매는 상기 (iii) 단계에서 얻은 고형의 티타늄 촉매 성분을 티타늄 화합물과 최소 1회 이상 반응시키는 단계를 추가로 포함하는 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

## 【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 에스테르 화합물은 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 불포화 지방산 에스테르류, 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 지방족 모노에스테르 또는 폴리에스테르류, 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 방향족 에스테르류, 또는 적어도 하나의 히드록시기를 포함하는 지환족 에스테르류이고, 상기 알콕시기를 가지는 실리콘 화합물은  $R_nSi(OR)_{4-n}$  (여기서 R은 탄소수가 1 내지 12인 탄화수소기, n은 1 내지 3의 자연수)의 일반식을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

## 【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 알콕시기를 가지는 실리콘 화합물은 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸페닐메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 에틸트리아이소프로폭시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란, 에틸실리케이트, 부틸실리케이트 또는 메틸트리아릴록시실란인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

## 【청구항 5】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 티타늄 화합물은 일반식  $Ti(OR)_aX_{4-a}$  (R은 탄화수소기, X는 할로젠원자, a는  $0 \leq a \leq 4$ 의 자연수)를 만족하는 것이고, 상기 할로알칸 화합물은 최소 하나 이상의 할로젠을 포함하는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가진 화합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

## 【청구항 6】

제 5항에 있어서, 상기 티타늄 화합물은  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$ ,  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{O}(\text{i-C}_4\text{H}_9))\text{Br}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{O}(\text{i-C}_4\text{H}_9))_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  또는  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 이고, 상기 할로알칸 화합물은 모노클로로메탄, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 모노클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 모노클로로프로판, 모노클로로부탄, 모노클로로-세컨더리부탄, 모노클로로-터셔리부탄, 모노클로로시클로헥산, 클로로벤젠, 모노브로모메탄, 모노브로모프로판, 모노브로모부탄 또는 모노아이오도메탄인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

## 【청구항 7】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 알루미늄 화합물은  $\text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$ (여기서, R은 탄소수가 1 내지 20인 알킬, X는 할로젠 또는 히드ريد, n은 1, 2 또는 3)의 일반식을 만족시키는 화합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법.

## 【청구항 8】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 주기율표 제Ⅱ족 또는 제Ⅲ족 유기금속 화합물은 다음의 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 에틸렌 중합 또는 공중합 방법:



[여기에서, M은 마그네슘, 칼슘, 아연, 붕소, 알루미늄 또는 갈륨이고, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, n은 금속 성분의 원자가이다].



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**